

明 細 書

ポリウレタンフォームの製造方法

技術分野

本発明は、クッション材、防音材、ダンピング材、シール材、建築用断熱材および様々な産業資材として用いられ、機械特性に優れ、また発泡剤としてフロン類や低沸点有機溶剤を使用する必要のないポリウレタンフォームの製造方法に関する。

背景技術

ポリウレタンフォームは、例えば、特開平5-25243号公報等に記載されているように、有機ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを、発泡剤、整泡剤、触媒などの存在下で反応させて製造されており、特に発泡剤としてトリフロロモノフルオロメタンなどのフロン類を使用することによって安定した発泡体を得られる。しかしながら、1989年にモントリオール議定書が発効し、20世紀末までにトリフロロモノフルオロメタンを含む特定フロン類の使用が全廃された。そのため、近年、フロン削減のために発泡剤として水を使用したり、低沸点の有機溶剤を使用したり、または、水と低沸点の有機溶剤を併用したりしてポリウレタンフォームを製造する方法が提案されている。しかし、発泡剤として用いられる低沸点の有機溶剤は可燃性であり火災発生の危険性があるだけでなく、フロン類を用いて製造されたポリウレタンフォームのように安定した発泡体を得られにくいという問題を有している。

一般的に水を発泡剤として用いた発泡工程においては、溶剤としての役目も持つフロンや低沸点の有機溶剤を発泡剤として使用しないため、ポリオール混合物の粘度が高くなるという問題がある。従って、発泡機等を用いて機械的に有機ポ

リイソシアネート成分と混合する際に十分な混合ができず、使用可能なポリオール成分も常温で液状、しかも低粘度のものに制限されるため、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド付加物として代表されるポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール類に限定されてきた。

しかし、ポリオール成分としてこのような多官能エーテル系ポリオールであるポリオキシアルキレンポリエーテルポリオール類だけを用いて製造されたポリウレタンフォームは機械的強度、耐熱性、耐油性および耐候性に劣るため、これらの物性を補うためにポリエステルポリオールを併用するということが行われている。

例えば、特開平10-25327号公報ではポリオール成分ポリエーテルポリオールと炭素数5以上の炭化水素ユニットを有するポリエステルポリオールを併用することにより、スピーカーエッジ用の軟質ポリウレタンフォームにおける伸び等の機械特性および耐候性を改良する方法が開示されている。しかし、一般的に、ポリエステルポリオールは結晶性が高く、常温ではワックス状であることが多く、また、液状にするためにエステル結合間の炭化水素に分岐側鎖を有する化合物が使用されている。

エステル結合間に分岐側鎖を設けると、分岐側鎖が大きくなる程機械特性、特に耐磨耗性や反発弾性が低下し、粘度も大きくなるという問題がある。

また、特開平5-25243号公報では水酸基価350～500のポリビニルフィラーをグラフトしたポリエーテルポリオールを含むポリオール混合物を使用することにより、水を発泡剤として用いて製造した硬質ポリウレタンフォームの脆性および圧縮強度を改善している。また、特公平7-91452号公報では特定の二価フェノールのアルキレンオキシド付加物を含有するポリオール混合物を使用することにより機械的強度、脆性、および耐熱性が改善されることが開示されている。しかし、上記のように特殊なポリオールの使用はポリオール混合物の粘度を上昇させるため発泡の制御が難しく、さらに、ポリオール混合物の分離を生ずる恐れがある。また、ポリオール混合物の粘度を下げるために塩素化パラフ

イン、トリスクロロエチルホスフェート、トリスクロロプロピルホスフェートなどの難燃剤、ノニルフェノールエーテルなどの界面活性剤、プロピレンカーボネートなどの減粘剤が使用される。しかし、減粘剤はウレタンの反応に関与しないため、得られるウレタンフォームの物性を必然的に低下させることになる。

発明の開示

本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、水を発泡剤として用いても発泡工程で取り扱われる反応液が常温で低粘度となる、作業性に優れたポリウレタンフォームの製造方法を提供することにある。本発明の製造方法によって製造されるポリウレタンフォームは機械特性に優れている。

本発明の第1は、有機ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを、水を発泡剤として触媒の存在下で反応させてポリウレタンフォームを製造する方法において、前記ポリオール成分の少なくとも30重量%が、少なくとも2個の活性水素基を有する低分子量化合物を開始剤として、 ϵ -カプロラクトンおよび δ -バレロラクトンをモル比で ϵ -カプロラクトン/ δ -バレロラクトン=80/20～20/80の割合で開環共重合させて得られる水酸基価20～350 KOHmg/gを有する常温で液状の共重合ラクトンポリオールであり、かつ、ポリオール成分の水酸基価が40～400 KOHmg/gであることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法を提供する。

本発明の第2は、前記少なくとも2個の活性水素基を有する低分子量化合物がエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミンまたはペンタエリスリトールから選ばれる少なくとも1種からなる上記発明1に記載のポリウレタンフォームの製造方法を提供する。

本発明の第3は、前記共重合ラクトンポリオールの25℃における粘度が20,

0 0 0 m P a ・ s 以下である上記発明 1 または 2 に記載のポリウレタンフォームの製造方法を提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を説明する。

本発明では、ポリウレタンフォーム製造工程において、発泡剤として水を使用して有機ポリイソシアネート成分と反応させても反応液の粘度を増大させることのない共重合ラクトンポリオールを使用することを特徴としている。この発泡剤である水は、有機ポリイソシアネート成分と反応して炭酸ガスを発生し、このガスによって生成過程のポリウレタンが発泡してポリウレタンフォームが形成されるものである。この水の使用量は、ポリオール成分 1 0 0 重量部に対して 1 0 重量部以下、好ましくは 2 ～ 8 重量部である。水の使用量が 1 0 重量部を超えると、発泡倍率が大きくなりすぎて均一な発泡体を得ることが難しく、また、水の使用量が 2 重量部を下まわると得られるポリウレタンフォームの密度が高くなり過ぎて発泡体としての特徴を失うことがあり好ましくない。

本発明に使用される共重合ラクトンポリオールは、分子量が 1 0 0 0 以下、好ましくは、5 0 0 以下、さらに好ましくは、2 0 0 以下の、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1，4－ブタンジオール、1，5－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1，6－ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミンまたはペンタエリスリトールから選ばれる少なくとも 1 種からなる少なくとも 2 個の活性水素基を有する低分子量化合物を開始剤として、 ϵ －カプロラクトンおよび δ －バレロラクトンを開環共重合することにより得られる。さらに、必要に応じてその他の環状ラクトン化合物を少量添加することもできる。

必要に応じて使用されるその他の環状ラクトン化合物としては、トリメチルーε-カプロラクトン、モノメチルーε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、モノメチルーδ-バレロラクトン等が挙げられる。本発明のように、ε-カプロラクトンとδ-バレロラクトンの共重合ラクトンポリオールを使用することにより、ポリオールの粘度が低く、得られるポリウレタンフォームの機械特性が優れている。

本発明の製造方法において使用される共重合ラクトンポリオールの製造方法としては、一般的に実施されている環状ラクトン化合物の開環付加重合法が用いられる。開始剤とε-カプロラクトンおよびδ-バレロラクトンおよび必要に応じて添加されるその他の環状ラクトン化合物を混合し、好ましくは重合触媒を使用して120℃から230℃、さらに好ましくは140℃から220℃で数時間攪拌し、連続もしくはバッチ反応により得ることができる。重合触媒としては種々の有機または無機の金属化合物等が使用でき、具体的にはテトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラエチルチタネート等の有機チタン系化合物、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート、オクチル酸第一スズ、モノ-n-ブチルスズ脂肪酸塩等の有機スズ化合物、塩化第一スズ、臭化第一スズ、ヨウ化第一スズ等のハロゲン化第一スズ等を挙げることができる。これらの触媒の使用量は出発原料に対して0.1ppmから1,000ppm、好ましくは0.5ppmから500ppmである。

共重合割合はモル比でε-カプロラクトン/δ-バレロラクトン=80/20~20/80であることが必須である。共重合割合が上記範囲外では結晶性の高い共重合ラクトンポリオールしか得られず、常温で液状のものが得られないため好ましくない。他の環状ラクトン化合物を添加する場合、その使用量は全環状ラクトン化合物の混合物100モル%中20モル%以下であることが好ましい。

本発明に使用する共重合ラクトンポリオールの水酸基価は20~350KOHmg/gであることが必須であり、特に40~200KOHmg/gであること

が好ましい。共重合ラクトンポリオールの水酸基価が20 KOHmg/gを下まわると共重合ラクトンポリオールの粘度が高くなり有機ポリイソシアネート成分との混合作業に支障をきたすため好ましくない。また、水酸基価が350 KOHmg/gを超えると、得られるポリウレタンフォームが硬くなりすぎるため、好ましくない。共重合ラクトンポリオールを含む全ポリオール成分の水酸基価は40～400 mg KOH/gであることが必須である。400 mg KOH/gを超えると得られるポリウレタンフォームが硬くなり、伸縮性に欠けるため好ましくない。例えば、硬質ポリウレタンフォームの場合においては圧縮強度が低下するため好ましくない。全ポリオール成分の水酸基価が40 KOHmg/g未満では、得られるポリウレタンフォームが柔らかくなりすぎて必要な硬さが得られず、好ましくない。

本発明に使用する共重合ラクトンポリオールと併用されるポリオール成分としては、一般的にポリウレタンフォームにおいて使用されている多官能のポリオール成分であれば何でもよく、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、エチレンジアミン、ペンタエリスリトール、メチルグルコシド、トリレンジアミン、マンニヒ、シュクローズなどを開始剤としてエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどの1種または2種以上を付加してなるポリエーテルポリオールや、廃PET、DMTプロセス残渣、および無水フタル酸などをベースとした芳香族ポリエステルポリオールが挙げられる。これらの中では、グリセリン、エチレンジアミン、トリメチロールプロパンにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを付加したものが、粘度が低く特に好ましい。また、芳香族ポリエステルポリオールをポリオール成分混合物全体の粘度が許される範囲内において使用することもできる。

本発明に使用される有機ポリイソシアネート成分としては、一般に用いられる

芳香族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、あるいは脂肪族ポリイソシアネートが採用できる。この有機ポリイソシアネート成分の具体例としては、トリレン2, 4-ジイソシアネート、トリレン2, 6-ジイソシアネートおよびこれらの混合物、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3-メチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートおよびこれらの組成物、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの通常硬質ポリウレタンフォームの製造に用いられるものが全て使用できる。また、有機ポリイソシアネート成分の使用量は、イソシアネート基対水酸基の当量比（NCO/OHインデックス）で1.0～1.2の割合で用いられる。

また、本発明において、ポリウレタンフォームを製造するための反応に使用される触媒としては、例えばジメチルエタノールアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルプロパレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ジメチルシクロヘキシルアミンなどの第3級アミン類、スタナスオクテート、オクチル酸カリウム、ジブチルチンジラウレートなどの金属触媒などが挙げられる。アミン触媒と金属触媒を併用するのが特に好ましい。これらの触媒は、通常、ポリオール成分100重量部に対して、0.1～5重量部程度用いられる。0.1重量部より少ないと触媒としての効果が小さく、反応が遅いため所望の発泡体を得られず、逆に5重量部より多いと反応が速すぎて過剰に発熱するので、得られるポリウレタンフォームの内部に焼け（スコーチ）が発生するため好ましくない。

本発明の製造方法においては、このほか整泡剤や粘度調整剤、難燃剤、紫外線吸収剤などの添加剤を配合することができる。このうち、整泡剤としては、シリコーン系整泡剤が好ましく、例えば東レダウコーニング（株）製、SH-193、BY-10-540、日本ユニカー（株）製、L-5420、L-5320、L-5340、SZ1605、信越シリコーン（株）製、F305、F341などが挙げられる。整泡剤は、通常、ポリオール成分100重量部に対して、0.1～5重量部程度使用される。

また、本発明のポリウレタンフォームの製造方法において、反応に使用される添加剤は、ポリオール成分の粘度を下げることもおよび有機ポリイソシアネート成分との反応比率バランスを保つことを目的に添加するものである。これらの条件を満足する粘度を下げるための添加剤としては、塩素化パラフィン、トリスクロロエチルホスフェート、トリスクロロプロピルホスフェートなどの難燃剤、ノニルフェノールエーテルなどの界面活性剤、プロピレンカーボネートなどの減粘剤などが挙げられる。これらの添加剤は、得られるポリウレタンフォームの物性の低下が許容される範囲内で、通常、ポリオール成分100重量部に対して1～30重量部程度使用してもよい。

上記の原料から本発明のポリウレタンフォームの製造方法に使用される具体的な装置としては、前記原料を均一に混合できる装置であればいかなるものでもよい。例えば、実験用小型ミキサーや発泡機などを用いて原料を均一に連続または非連続に混合することによって、本発明のポリウレタンフォームを容易に得ることができる。

実施例

以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

また、実施例中、水酸基価およびポリウレタンフォームの物性は、水酸基価：ポリオール成分1g中のOH基に相当する水酸化カリウムのmg数を測定した。粘度：E型粘度計を使用して測定した。機械特性：JIS K6301に従って引張強度（kg/cm²）及び伸び（%）を評価した。密度（kg/m³）：JIS K6401に従って評価した。25%硬さ（g/cm²）：JIS K6402に従って評価した。

<製造例 1>

攪拌機、温度計、分水器および窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、 ϵ -カプロラクトン（プラクセルM、ダイセル化学工業社製）624重量部と δ -バレロラクトン340重量部、および開始剤としてトリメチロールプロパン35重量部を仕込み、窒素気流下に180℃で重合を6時間行なった。残留する ϵ -カプロラクトンおよび δ -バレロラクトンの含有量が反応混合物全体に対して合計量で2重量%以下になったのを確認の後、真空ポンプにより徐々に真空度を上げ残留する ϵ -カプロラクトンおよび δ -バレロラクトンを合計で1%以下に除去した。このようにして水酸基価56.4 KOHmg/g、酸価0.06 KOHmg/g、水分率0.005%、25℃粘度2600 mPa·s、数平均分子量7,000の液状の共重合ラクトンポリオールAを得た。

<製造例 2>

ϵ -カプロラクトン214重量部と δ -バレロラクトン750重量部、および開始剤としてトリメチロールプロパン35重量部とした以外は製造例1と同様の方法で、水酸基価56.2 KOHmg/g、酸価0.08 KOHmg/g、水分率0.005%、25℃粘度7500 mPa·s、数平均分子量3,000の液状の共重合ラクトンポリオールBを得た。

<製造例 3>

ϵ -カプロラクトン971重量部と δ -バレロラクトン150重量部、および開始剤としてトリメチロールプロパン35重量部とした以外は製造例1と同様の方法で、水酸基価56.2 KOHmg/g、酸価0.05 KOHmg/g、水分率0.004%、数平均分子量3,000の共重合ラクトンポリオールCを得た。このものは常温でワックス状であった。

<製造例4>

ϵ -カプロラクトン631重量部と δ -バレロラクトン237重量部、および開始剤としてトリメチロールプロパン133重量部とした以外は製造例1と同様の方法で、水酸基価56.3 KOHmg/g、酸価0.06 KOHmg/g、水分率0.006%、25℃粘度1800 mPa·s、数平均分子量800の液状の共重合ラクトンポリオールDを得た。

<製造例5>

ϵ -カプロラクトン624重量部と δ -バレロラクトン364重量部、および開始剤として1,6-ヘキサンジオール12重量部とした以外は製造例1と同様の方法で、水酸基価12.5 KOHmg/g、酸価0.08 KOHmg/g、水分率0.004%、25℃粘度10万mPa·s以上、40℃粘度63,000 mPa·s、数平均分子量9,000の液状の共重合ラクトンポリオールEを得た。

[実施例1]

製造例1で得た共重合ラクトンポリオールAを67.4重量部、トリメチロールプロパンの ϵ -カプロラクトン開環付加物〔水酸基価540、プラクセル303、ダイセル化学工業（株）製〕を3重量部使用してポリオール成分混合物を調製した。このポリオール成分混合物の水酸基価を計算により求めた結果は77 KOHmg/gであり、粘度はE型粘度計で測定した結果、25℃で7100 mPa·sであった。このポリオール成分混合物に対して、発泡剤として水を2重量部、整泡剤として東レダウコーニング社のSG-193を1.2重量部、アミン触媒としてジアゾビスクロオクタン（DABCO 33LV）を0.3重量部、および錫触媒としてジブチルチンジラウレート（DBTDL）を0.1重量部加え攪拌した後、トリレンジイソシアネート〔TDI-80、日本ポリウレタン（株）製〕を28重量部添加して室温で25秒間激しく攪拌して自由発泡させ軟質ポリウ

レタンフォームを得た。なお、この時のNCO/OHインデックス（当量比）は1.10であった。

[実施例2～5および比較例1～3]

表1に示す原料および組成を使用した以外は、実施例1と同様の方法で軟質ウレタンフォームが得られた。また、得られたフォームの物性も、併せて表1に記載した。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
TDI-80	28	28	28	28	28	28	28	26
ポリオール成分 A	67		62	33.5	24	20		
B		67						
C							34	
D			8					
E								34
GP-3000				33.5	44	47	34	34
PCL303	3	3		3				
TE-300					3	3		3
水	2	2	2	2	2	2	2	2
整泡剤	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
アミン触媒	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
錫触媒	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NCO/OHインデックス	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
ポリオール成分混 合物粘度(mPas、 25℃)	3500	3500	3400	1100	800	800	1500	6700
ポリオール成分混 合物 OH価(KOHmg/g)	77	77	74	77	78	78	78	65
フォーム密度 (kg/m ³)	35.5	35.8	35.7	35.5	34.8	35.3	35.6	34.2
硬さ	19.5	18.7	15.5	19.5	17.5	12.5	19.0	15.3
引張強度(MPas)	20.5	19.5	16.8	17.3	14.3	11.7	17.7	9.3
破断伸び (%)	250	240	280	200	180	130	210	300

ポリオール成分

PCL 303 : OH価 = 540、粘度 : 1700 mPa s (25℃)、ダイセル化学工業 (株)

サンニックス GP-3000 : OH価 = 56、粘度 : 300 mPa · s (25℃)、三洋化成工業 (株)

サンニックス TE-300 : OH価 = 560、粘度 : 540 mPa · s (25℃)、三洋化成工業 (株)

TDI-80 : トリレンジイソシアネート 日本ポリウレタン (株)

アミン触媒 : DABCO 33LV

錫触媒 : DBTDL (ジブチルチンジラウレート)、三共エアプロダクツ (株)

整泡剤 : SH-193、東レダウコーニング (株)

産業上の利用可能性

本発明によれば、オゾン層を破壊するフロン類を発泡剤として使用することなく、また、火災発生の危険性を伴う低沸点有機溶剤を使用することなく、水のみを発泡剤と使用しても機械特性に優れた軟質ポリウレタンフォームを得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 有機ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを、水を発泡剤として触媒の存在下で反応させてポリウレタンフォームを製造する方法において、前記ポリオール成分の少なくとも30重量%が、少なくとも2個の活性水素基を有する低分子量化合物を開始剤として、 ϵ -カプロラクトンおよび δ -バレロラク トンをモル比で ϵ -カプロラクトン/ δ -バレロラク トン=80/20~20/80の割合で開環共重合させて得られる水酸基価20~350 KOHmg/gを有する常温で液状の共重合ラクトンポリオールであり、かつ、ポリオール成分の水酸基価が40~400 KOHmg/gであることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法。

2. 前記少なくとも2個の活性水素基を有する低分子量化合物がエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミンまたはペンタエリスリトールから選ばれる少なくとも1種からなる請求項1に記載のポリウレタンフォームの製造方法。

3. 前記共重合ラクトンポリオールの25℃における粘度が20,000 mPa・s以下である請求項1または2に記載のポリウレタンフォームの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G18/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G18/00-18/87Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-292560 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0007] to [0009] (Family: none)	1-3
Y	Robson F. Storey, Kent R. Herring, Douglas C. Hoffman, 'Hydroxy-Terminated Poly(ϵ -Caprolactone-co- δ -valerolactone) Oligomers: Synthesis, Characterization, and Polyurethane Network Formation', Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol.29, No.12, 1991.07, pages 1759-1777, full text	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 January, 2005 (12.01.05)Date of mailing of the international search report
01 February, 2005 (01.02.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015649

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-246644 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 14 September, 1999 (14.09.99), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0013], [0034] to [0035] (Family: none)	1-3
A	JP 60-197717 A (Kuraray Co., Ltd.), 07 October, 1985 (07.10.85), Claims; Page 4, lower right column, line 17 to page 5, upper left column, line 2; lower left column, tables & DE 3426875 A & US 4551518 A	1-3
A	JP 2002-513669 A (Avecia Ltd.), 14 May, 2002 (14.05.02), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0125] to [0127] & WO 99/56864 A1 & EP 1089809 A1 & US 6509409 B1 & AU 9936205 A1	1-3
A	JP 49-109104 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 17 October, 1974 (17.10.74), Claims; page 3, upper right column, lines 8 to 18; page 5, upper right column, line 6 to lower left column, line 7 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08G 18/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08G 18/00- 18/87

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)
 REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-292560 A (ダイセル化学工業株式会社) 2003. 10. 15 請求項1-7, [0007]-[0009] (ファミリーなし)	1-3
Y	Robson F. Storey, Kent R. Herring, Douglas C. Hoffman, 'Hydroxy-Terminated Poly(ϵ -Caprolactone-co- δ - Valerolactone) Oligomers: Synthesis, Characterization, and Polyurethane Network Formation', Journal of Polymer Scie nce, Part A: Polymer Chemistry, Vol. 29, No. 12, 1991. 07, pp. 1759-1777, 全文	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 01. 2005

国際調査報告の発送日

01. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 良宏

4 J

3130

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-246644 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1999. 09. 14 請求項1-4, [0013], [0034]-[0035] (ファミリーなし)	1-3
A	JP 60-197717 A (株式会社クラレ) 1985. 10. 07 特許請求の範囲, 第4頁右下欄第17行-第5頁左上欄第2行, 左下欄表 & DE 3426875 A & US 4551518 A	1-3
A	JP 2002-513669 A (アベシア・リミテッド) 2002. 05. 14 請求項1-8, [0125]-[0127] & WO 99/56864 A1 & EP 1089809 A1 & US 6509409 B1 & AU 9936205 A1	1-3
A	JP 49-109104 A (旭化成工業株式会社) 1974. 10. 17 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第8-18行, 第5頁右上欄第6行-左下欄 第7行 (ファミリーなし)	1-3